

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年2月28日 (28.02.2008)

PCT

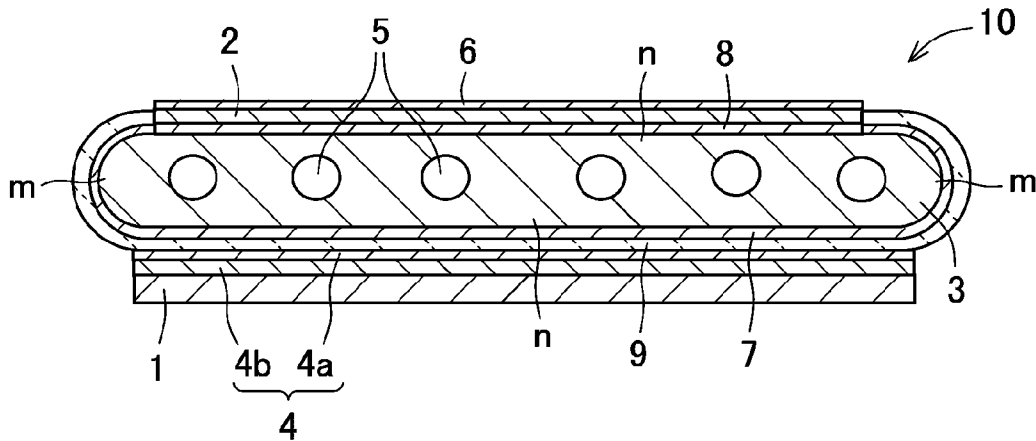
(10) 国際公開番号
WO 2008/023805 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01) 6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 Kyoto (JP).
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066491 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀 雄一 (HORI, Yuuichi) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県霧島市国分山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内 Kagoshima (JP).
- (22) 国際出願日: 2007 年 8 月 24 日 (24.08.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 西教 圭一郎, 外 (SAIKYO, Keiichiro et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町 3 丁目 2 番 6 号 敷島ビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP,
- (30) 優先権データ:
特願2006-227905 2006 年 8 月 24 日 (24.08.2006) JP
特願2007-063430 2007 年 3 月 13 日 (13.03.2007) JP
特願2007-063431 2007 年 3 月 13 日 (13.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: FUEL BATTERY CELL, FUEL BATTERY CELL STACK, AND FUEL BATTERY

(54) 発明の名称: 燃料電池セルおよび燃料電池セルスタック、ならびに燃料電池



(57) Abstract: Provided is a fuel battery cell which prevents reaction between a component contained in a solid electrolyte and an oxygen side electrode during a long period of operation, so as to improve the durability. A fuel battery cell stack and a fuel battery using the fuel battery cell are also provided. The fuel battery cell (10) includes an intermediate layer (4) and an oxygen side electrode (1) on one of the surfaces of a solid electrolyte (9) containing Zr and a fuel side electrode (7) on the other surface of the solid electrolyte (9) opposing to the oxygen side electrode (1). The intermediate layer (4) has a surface region (4a) of the solid electrolyte (9) side containing Zr and a region (4b) other than the surface layer (4a) not containing Zr. Accordingly, it is possible to suppress the reaction between Zr and the oxygen side electrode (1) and suppress degradation of the generation performance of the fuel battery cell (10).

(57) 要約: 本発明は、固体電解質中に含有される成分と酸素側電極との長期運転中の反応を防止することにより、耐久性を向上した燃料電池セル、それを用いる燃料電池セルスタックおよび燃料電池に関する。Zrを含有する固体電解質9の一方側の表面上に中間層4と酸素側電極1とを順に備えるとともに、固体電解質9の酸素側電極1と対向する他方側の表面上に燃料側電極7を備える燃料電池セル10であって、中間層4は、固体電解質9側の表層領域4aがZrを含有するとともに、表層領域4a以外の他の領域4bがZrを含有していないことにより、Zrと酸素側電極1との反応を抑制することができ、燃料電池セル10

[続葉有]

WO 2008/023805 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

燃料電池セルおよび燃料電池セルスタック、ならびに燃料電池
技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質の一方側の表面上に酸素側電極、他方側の表面上に燃料側電極を設けてなり、固体電解質と酸素側電極との間に中間層を有する燃料電池セルおよび燃料電池セルスタック、ならびに燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 次世代エネルギーとして、近年、燃料電池セルを電氣的に直列に複数個接続してなる燃料電池セルスタックを収納容器内に収容した燃料電池が種々提案されている。

図3は、従来の固体電解質形燃料電池セルスタックを示すものであり、この燃料電池セルスタックは、複数の燃料電池セル21(21a、21b)を整列集合させ、一方の燃料電池セル21aと他方の燃料電池セル21bとの間に金属フェルトからなる集電部材25を介在させ、一方の燃料電池セル21aの燃料側電極27と他方の燃料電池セル21bの酸素側電極23とを電氣的に接続して構成されている。

また、燃料電池セル21(21a、21b)は、円筒状の金属からなる燃料側電極27の外周面に、固体電解質29、導電性セラミックスからなる酸素側電極23を順次設けて構成されており、固体電解質29、酸素側電極23から露出した燃料側電極27には、酸素側電極23と接続しないようインターコネクタ22が設けられ、燃料側電極27と電氣的に接続している。

このインターコネクタ22は、燃料側電極27の内部を流れる燃料ガスと、酸素側電極23の外側を流れる酸素含有ガスとを確実に遮断するため、緻密で、燃料ガス及び酸素含有ガスで変質しにくい導電性セラミックスにより形成されている。

一方の燃料電池セル21aと他方の燃料電池セル21bとの電氣的接続は、一方の燃料電池セル21aの燃料側電極27を、燃料側電極27に設けられたインターコネクタ22、集電部材25を介して、他方の燃料電池セル21bの酸素側電極23に接続することにより行われる。

また、燃料電池は、上記燃料電池セルスタックを収納容器内に収容して構成され、燃料側電極27内部に燃料(水素)を流し、酸素側電極23に空気(酸素)を流して1000°C程度で発電される。

このような燃料電池セル21では、一般に、燃料側電極27が、Niと Y_2O_3 を含有する ZrO_2 (YSZ)とからなり、固体電解質29が Y_2O_3 を含有する ZrO_2 (YSZ)とからなり、酸素側電極23がSr(ストロンチウム)が共存する $LaMnO_3$ 系複合酸化物から形成されている。

また最近では、固体電解質と酸素側電極とを同時焼結(同時焼成)する製法も提案されている。しかしながら、固体電解質と酸素側電極とを同時焼結した場合においては、酸素側電極に含有される成分(例えば、Sr等)が固体電解質中に拡散し、固体電解質と酸素側電極との界面に電気抵抗の高い反応層が形成され、これにより燃料電池セルの性能低下を引き起こすという問題がある。

それゆえ、固体電解質と酸素側電極との同時焼結における、燃料電池セルの性能低下を防止することを目的として、固体電解質と酸素側電極との間に中間層を形成した燃料電池セルやその製法が提案されている(例えば、特開2003-288914号公報、特開2004-63226号公報参照)。

また、ヒートサイクルに対する耐久性に優れ、かつ十分な発電性能を有する固体電解質形燃料電池を提供すべく、燃料極基板の表面に固体電解質層、反応防止層、混合層、空気極層を順次積層してなるとともに、混合層は反応防止層と空気極層の材料を含有してなる固体電解質形燃料電池が提案されている(例えば、特開2005-327637号公報参照)。

さらに、耐久性及び発電性能に優れた燃料電池を提供すべく、燃料極基板の上面に、固体電解質、反応防止層、空気極層を順次積層してなるとともに、反応防止層が第1反応防止層、および空隙を有する第2反応防止層とからなり、固体電解質層、第1反応防止層、第2反応防止層を同時焼結して作製される固体電解質形燃料電池が提案されている(例えば、特開2005-327507号公報参照)。

しかしながら、固体電解質と酸素側電極との間に1層からなる中間層を形成した場合であっても、固体電解質中に含有される成分(Zr、ジルコニウム)が中間層へ拡散

するとともに、酸素側電極に含有される成分(Sr)が固体電解質側へ拡散する場合があります。また、長期的に発電を行なった場合に、その拡散した固体電解質成分と酸素側電極から拡散する成分とが反応して電気抵抗の高い反応層が形成され、それにより燃料電池の発電性能が劣化するという問題がある。またあわせて、固体電解質中に酸素側電極に含まれる成分が拡散することにより、固体電解質中に含まれる酸素側電極成分と固体電解質成分とが反応して形成される電気抵抗の高い反応層により、燃料電池の発電性能が劣化するという問題がある。

また、固体電解質を先に焼成し、その後中間層を焼き付ける燃料電池セルにおいては、固体電解質と中間層との固着力が不足し、長期的に燃料電池の発電を行った場合に、固体電解質と中間層との間に剥離が生じ、燃料電池の発電性能が劣化するという問題もある。

さらには、特開2005-327637号公報のように、固体電解質層と酸素側電極との剥離を防止すべく、固体電解質層の表面に反応防止層を設けるとともに、反応防止層の表面に酸素側電極の成分を含有する混合層を設けた場合であっても、長期的に燃料電池の発電を行った場合に、酸素側電極成分や混合層に含有される酸素側電極成分が、反応防止層に拡散した固体電解質成分と反応する、または酸素側電極成分が固体電解質中に拡散して固体電解質成分と反応することにより、電気抵抗の高い反応層を形成し、燃料電池の発電性能が劣化するという問題がある。

また、特開2005-327507号公報のように、反応防止層を2層とした場合においても、固体電解質、第1反応防止層および第2反応防止層を同時焼結する場合においては、固体電解質成分(Zr)がその焼結過程において反応防止層に(第2反応防止層まで)拡散する場合があります。また、長期的に発電を行なった場合に、反応防止層に(第2反応防止層まで)拡散した固体電解質成分(Zr)と酸素側電極成分(Sr)とが反応して電気抵抗の高い反応層が形成され、燃料電池の発電性能が劣化するという問題がある。

発明の開示

[0003] 本発明の目的は、固体電解質に含有されるZrが酸素側電極にまで拡散することを抑制し、電気抵抗の高い反応層の形成を抑制するとともに、発電性能の劣化を抑制

した燃料電池セル、それを用いる燃料電池セルスタックおよび燃料電池を提供することである。

また本発明の目的は、酸素側電極に含有されるSrが固体電解質中にまで拡散することを抑制し、固体電解質中での高抵抗の反応生成物の形成を抑制するとともに、発電性能の劣化が抑制される燃料電池セル、ならびにそれを用いる燃料電池セルスタックおよび燃料電池を提供することである。

さらに、本発明の目的は、固体電解質に含有されるZrが酸素側電極にまで拡散することを抑制するとともに、酸素側電極に含有されるSrが固体電解質中に拡散し、固体電解質中にSrが含まれることを抑制することにより、固体電解質に含有されるZrと酸素側電極に含有されるSrとの長期運転中の反応が抑制され、発電性能の劣化が抑制される燃料電池セル、それを用いる燃料電池セルスタックおよび燃料電池を提供することである。

本発明は、Zrを含有する固体電解質の一方側の表面上に中間層と酸素側電極とをこの順に備えるとともに、前記一方側の表面と対向する他方側の表面上に燃料側電極を備える燃料電池セルであって、前記中間層は、前記固体電解質側の表層領域にZrを含有するとともに、該表層領域以外の他の領域にZrを含有していないことを特徴とする燃料電池セルである。

このような燃料電池セルにおいては、Zrを含有する固体電解質と酸素側電極との間に中間層を備え、その中間層が、Zrを含有する固体電解質側の表層領域と、Zrを含有していない他の領域とから構成されることから、固体電解質と中間層(表層領域)とを強固に接合することができる。それにより、固体電解質と中間層(表層領域)とが剥離することを有効に抑制できる。

また、中間層の他の領域がZrを含有していないことから、中間層(他の領域)と酸素側電極とにおいて、Zrと酸素側電極との反応による電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制することができる。

したがって、固体電解質と中間層(表層領域)とを強固に接合できるとともに、Zrと酸素側電極との反応による電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制することができることから、燃料電池セルの発電性能の劣化が引き起こされることが抑

制でき、長時間の発電における燃料電池セルの発電性能の劣化を抑制することができる。

本発明は、固体電解質の一方側の表面上に中間層とSrを含有する酸素側電極とをこの順に備えるとともに、前記一方側の表面と対向する他方側の表面上に燃料側電極を備える燃料電池セルであって、前記中間層は前記固体電解質側の表層領域が他の領域よりも緻密に形成されていることを特徴とする燃料電池セルである。

このような燃料電池セルにおいては、固体電解質と酸素側電極との間に中間層を備えることにより、酸素側電極に含有されるSrが固体電解質中に拡散することを防止することができる。それにより、固体電解質中において固体電解質成分とSrとが高抵抗の反応生成物を形成することを防止でき、長時間の発電における燃料電池セルの発電性能の劣化を防止することができる。

ここで、中間層の固体電解質側の表層領域が他の領域よりも緻密に形成されていることから、酸素側電極に含有されるSrが、中間層の他の領域を透過して表層領域へと拡散した場合であっても、Srが固体電解質中に拡散することを防止できる。これは、はっきりとした要因は分からないが、主にSrが粒界拡散をするためと考えられる。それにより、固体電解質中でSrと固体電解質との反応生成物が形成されることを防止できることから、燃料電池セルの発電性能の劣化が引き起こされることが抑制でき、長時間の発電における燃料電池セルの発電性能の劣化を抑制することができる。

本発明は、Zrを含有する固体電解質の一方側の表面上に中間層とSrを含有する酸素側電極とをこの順に備えるとともに、前記一方側の表面と対向する他方側の表面上に燃料側電極を備える燃料電池セルであって、前記中間層はZrを含有する前記固体電解質側の表層領域と、Zrを含有していない他の領域とから構成され、前記表層領域が前記他の領域よりも緻密であることを特徴とする燃料電池セルである。

このような燃料電池セルにおいては、Zrを含有する固体電解質とSrを含有する酸素側電極との間に中間層を備え、その中間層が、Zrを含有する固体電解質側の表層領域と、Zrを含有していない他の領域とから構成されることから、酸素側電極と中間層(他の領域)において、ZrとSrとの反応による電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制することができる。

さらに、固体電解質と酸素側電極との間に中間層を備えることにより、酸素側電極に含有されるSrが固体電解質中に拡散することを防止できる。ここで、中間層の固体電解質側の表層領域が他の領域よりも緻密に形成されていることから、酸素側電極に含有されるSrが、中間層の他の領域を透過して表層領域へと拡散した場合であっても、Srが固体電解質中に拡散することを防止できる。

それにより、固体電解質に含有されるZrが酸素側電極へ拡散することを抑制できるとともに、酸素側電極に含有されるSrが固体電解質側へ拡散することを抑制でき、さらに酸素側電極に含有されるSrが固体電解質中に含まれる(拡散する)ことを防止できる。

したがって、ZrとSrとの反応による電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制(防止)できるとともに、固体電解質と中間層(表層領域)とを強固に接合することができることから、燃料電池セルの発電性能の劣化が引き起こされることが抑制でき、長時間の発電における燃料電池セルの発電性能の劣化を抑制することができる。

また、本発明の燃料電池セルにおいて、前記中間層は表層領域を形成する第1の層と、他の領域を形成する第2の層とを有し、前記第1の層と前記固体電解質とは同時焼結されていることが好ましい。

このような燃料電池セルにおいては、固体電解質と中間層の表層領域を形成する第1の層とを同時焼結(同時焼成)することにより、固体電解質中のZrが第1の層に拡散することで、固体電解質と第1の層とが強固に接合され、固体電解質と第1の層とが剥離することを抑制できる。それにより、長時間の発電における燃料電池セルの発電性能の劣化を抑制することができる。

また、本発明の燃料電池セルにおいて、前記第2の層の焼結温度が、前記固体電解質と前記第1の層との同時焼結温度よりも低い温度で焼結されていることが好ましい。

このような燃料電池セルにおいては、固体電解質と第1の層とが同時焼結された後に、第1の層の表面に、固体電解質と第1の層との同時焼結温度よりも低い温度で焼結して第2の層が形成されることから、固体電解質中に含有されるZrは第2の層には拡散せず、第2の層はZrを含有していないこととなる。

それにより、酸素側電極と接合される第2の層がZrを含有していないことから、第2の層において、Zrと酸素側電極に含有される成分(例えば、Sr)との反応を抑制することができ、長時間の発電における発電性能の劣化が抑制され、長期信頼性に優れた燃料電池セルを提供することができる。

また、本発明の燃料電池セルにおいて、前記第1の層と前記第2の層とが、同一の希土類元素(酸素側電極に含有される元素を除く)を含有することが好ましい。

このような燃料電池セルにおいては、中間層の第1の層と第2の層とが、同一の希土類元素(酸素側電極に含有される元素、例えばSrを除く)を含有することにより、第1の層と第2の層との熱膨張係数を近づけることができ、第1の層と第2の層との接合強度を向上することができる。したがって、第1の層と第2の層とが剥離することを抑制でき、長時間の発電における燃料電池セルの発電性能の劣化を抑制することができるとともに、長期信頼性に優れた燃料電池セルとすることができる。

また、本発明の燃料電池セルにおいて、前記第1の層の厚みが1~10 μ mであり、前記第2の層の厚みが5~20 μ mであることが好ましい。

このような燃料電池セルにおいては、第1の層の厚みを1~10 μ mとすることで、固体電解質中のZrを第1の層に十分に拡散させることができ、固体電解質と第1の層とを強固に接合できるとともに、酸素側電極に含有されるSrが固体電解質中に拡散することを防止することができる。

一方、中間層の第2の層の厚みを5~20 μ mとすることにより、第1の層から第2の層が剥離することを抑制することができる。また、長期連続運転により酸素側電極に含有されるSrが第2の層を透過する量を少なくすることができる。それにより、酸素側電極に含有されるSrが固体電解質中に拡散することを防止でき、長時間の発電における燃料電池セルの発電性能の劣化を抑制することができるとともに、長期信頼性に優れた燃料電池セルとすることができる。

本発明は、上記のうちいずれかに記載の燃料電池セルを電氣的に直列に複数個接続してなることを特徴とする燃料電池セルスタックである。

このような燃料電池セルスタックにおいては、長時間の発電における発電性能の劣化を抑制した、長期信頼性に優れた燃料電池セルを電氣的に複数個接続して構成

されることから、要求される負荷に対して十分な電力を供給することができるとともに、長期信頼性に優れた燃料電池セルスタックとすることができる。

本発明は、上記燃料電池セルスタックを収納容器に収納してなることを特徴とする燃料電池である。

このような燃料電池においては、長期信頼性に優れた燃料電池セルスタックを収納容器に収納してなることから、長期信頼性に優れた燃料電池とすることができる。

本発明の燃料電池セルは、Zrを含有する固体電解質の一方側の表面上に中間層と酸素側電極とをこの順に備え、その中間層がZrを含有する固体電解質側の表層領域と、Zrを含有していない他の領域とから構成されることから、長時間の発電における発電性能の劣化を抑制した、長期信頼性に優れた燃料電池セルとすることができる。さらには、本発明の燃料電池セルを用いて構成される、長期信頼性に優れた燃料電池セルスタック、および長期信頼性に優れた燃料電池を提供することができる。

本発明の燃料電池セルは、固体電解質の一方側の表面上に中間層とSrを含有する酸素側電極層とをこの順に備え、その中間層のうち固体電解質側の表層領域が他の領域よりも緻密に形成されていることから、長時間の発電における発電性能の劣化を抑制した、長期信頼性に優れた燃料電池セルとすることができる。さらには、本発明の燃料電池セルを用いて構成される、長期信頼性に優れた燃料電池セルスタック、および長期信頼性に優れた燃料電池を提供することができる。

本発明の燃料電池セルは、Zrを含有する固体電解質の一方側の表面上に中間層とSrを含有する酸素側電極とをこの順に備え、その中間層がZrを含有する固体電解質側の表層領域と、Zrを含有していない他の領域とから構成され、表層領域が他の領域よりも緻密であることから、長時間の発電における発電性能の劣化を抑制した、長期信頼性に優れた燃料電池セルとすることができる。さらには、本発明の燃料電池セルを用いて構成される、長期信頼性に優れた燃料電池セルスタック、および長期信頼性に優れた燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0004] 本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

図1Aおよび図1Bは、本発明の燃料電池セルの例を示したものであり、図1Aは横断面図、図1Bは図1Aの斜視図である。

図2は、本発明の燃料電池セルの例における発電に携わる部位を一部抜き出して示す拡大横断面図である。

図3は、従来の燃料電池セルからなるセルスタックを示す横断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 以下図面を参考にして本発明の好適な実施形態を詳細に説明する。

図1Aは中空平板形の燃料電池セル10の横断面を示し、図1Bは燃料電池セル10の斜視図である。なお、両図面において、燃料電池セル10の各構成を一部拡大等して示している。また、図2は、本発明の燃料電池セル10の発電に携わる部位を、一部抜き出して拡大した断面図である。

燃料電池セル10は、断面が扁平状で、全体的に見て楕円柱状の導電性支持基板3を備えている。導電性支持基板3の内部には、適当な間隔で複数の燃料ガス流路5が長手方向に形成されており、燃料電池セル10は、この導電性支持基板3上に各種の部材が設けられた構造を有している。

導電性支持基板3は、図1Aに示されている形状から理解されるように、平坦部nと、平坦部nの両端の弧状部mとからなっている。平坦部nの両面は互いにほぼ平行に形成されており、平坦部nの一方の表面(下面)と両側の弧状部mを覆うように燃料側電極7が設けられており、さらに、この燃料側電極7を覆うように、緻密質な固体電解質9が積層されている。また、固体電解質9の上には、中間層4を介して、燃料側電極7と対面するように、Srを含有する酸素側電極1が積層されている。また、燃料側電極7及び固体電解質9が積層されていない平坦部nの他方の表面には、インターコネクタ2が形成されている。図1Aおよび図1Bから明らかな通り、燃料側電極7及び固体電解質9は、両端の弧状部mを経由してインターコネクタ2の両サイドにまで延びており、導電性支持基板3の表面が外部に露出しないように構成されている。

ここで、燃料電池セル10は、燃料側電極7の酸素側電極1と対面(対向)している部分が燃料側電極として機能して発電する。即ち、酸素側電極1の外側に空気等の酸素含有ガスを流し、且つ導電性支持基板3内のガス通路5に燃料ガス(水素ガス)を

流し、所定の作動温度まで加熱することにより発電する。そして、かかる発電によって生成した電流は、導電性支持基板3に取り付けられているインターコネクタ2を介して集電される。

本発明においては、導電性支持基板3の外面に設けられている固体電解質9は、3～15モル%のY(イットリウム)、Sc(スカンジウム)、Yb(イッテルビウム)等の希土類元素を含有した部分安定化あるいは安定化 ZrO_2 からなる緻密質なセラミックスを用いるのが好ましい。また、希土類元素としては、安価であるという点からYが好ましい。さらに、固体電解質9は、ガス透過を防止するという点から、相対密度(アルキメデス法による)が93%以上、特に95%以上の緻密質であることが望ましく、かつその厚みが5～50 μm であることが好ましい。

そして本発明においては、固体電解質9の表面に中間層4を備える。ここで、中間層4は、Zrを含有する固体電解質9側の表層領域(図においては4aで示す)と、Zrを含有していない他の領域(図においては4bで示す)とにより構成されているとともに、表層領域4aは他の領域4bよりも緻密に形成されている。

それにより、固体電解質9と中間層4(表層領域4a)とを強固に接合することができ、固体電解質9から中間層4(表層領域4a)が剥離することを抑制でき、長時間の発電における燃料電池セル10の発電性能が劣化することを抑制できる。

また、あわせて他の領域4bがZrを含有していないことから、酸素側電極1と中間層(他の領域4b)とにおいて、Zrと酸素側電極1に含有される成分(Sr)との反応による電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制できる。

さらに、固体電解質9と酸素側電極1との間に中間層4を備えることにより、酸素側電極1に含有されるSrが固体電解質9側に拡散する場合であっても、中間層4により、Srが固体電解質9中へ拡散することを防止できる。そして、中間層4が、固体電解質9側の表層領域4aが他の領域4bよりも緻密に形成されていることから、酸素側電極1に含有されるSrが他の領域4bを透過した場合であっても、緻密質な表層領域4aによりSrの拡散を防止することができ、Srが固体電解質9中へ拡散することを防止できる。それにより、固体電解質9中において、固体電解質9中のZrとの酸素側電極1に含有されるSrとの反応による電気抵抗の高い反応層の形成を防止することができ

る。

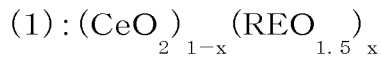
したがって、中間層4の他の領域4bおよび酸素側電極1でのZrとSrとの反応を抑制し(固体電解質9に含有されるZrが酸素側電極1へ拡散することを抑制する)、固体電解質9中でのZrとSrとの反応を防止できる(酸素側電極1に含有されるSrが固体電解質9中へ拡散することを防止できる)とともに、固体電解質9と中間層4(表層領域4a)とが強固に接続されることから、燃料電池セル10の性能劣化が引き起こされることを抑制でき、長時間の発電における燃料電池セル10の発電性能の劣化を抑制することができる。

なお、中間層4(表層領域4a)は、本発明の燃料電池セル10を作製した際にZrを含有していれば良く、表層領域4aの原料としてZrを含有していなくても良い。したがって、例えば、燃料電池セル10の作製時に、固体電解質9中のZrが表層領域4aに拡散し、結果として表層領域4aにZrが含有されても良い。

ここで、このような中間層4の表層領域4aと中間層4の他の領域4bは、表層領域4aを第1の層4aとし、他の領域4bを第2の層4bとして形成することができる。この場合において、第2の層4bは、第1の層4aよりも緻密度が低ければよく、複数の層より形成されていてもよい。それゆえ、例えば第2の層4bを2層で形成し、中間層4を全体として3層で形成することや、それ以上の層数として形成することも可能である。

そして、中間層4を第1の層4aと第2の層4bとから形成する場合においては、第1の層4aおよび第2の層4bは、例えば同一の希土類元素(酸素側電極1に含有される元素、例えばSrを除く)を含有するように形成することが好ましい。それにより、第1の層4aと第2の層4bとの熱膨張係数を近づけることができ、第1の層4aと第2の層4bとの接合強度を向上することができる。なおここで、酸素側電極1に含有される元素、例えばSrを除くこととしたのは、長期間の発電により中間層4に含まれるZrと酸素側電極1の成分(Sr)とが反応し、電気抵抗の高い反応層が形成されることを有効に抑制するためである。

そのような同一の希土類元素としては、例えばCe(セリウム)が挙げられ、特に、第1の層4aおよび第2の層4bを作製するにあたり、その原料粉末は、例えば、下記式

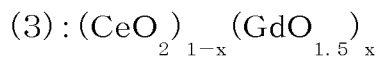
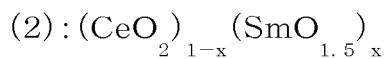


(1)式中、REはSm、Y、Yb、Gdの少なくとも1種であり、xは $0 < x \leq 0.3$ を満足する数である

で表される組成を有していることが好ましい。ここでCe以外の希土類元素REとしては、Sm(サマリウム)、Y、Yb、Gd(ガドリニウム)が挙げられ、さらにこれらの希土類元素を適宜選択して用いることができる。

これにより、同一の希土類元素を少なくとも1種含有する原料粉末により第1の層4aおよび第2の層4bを形成した場合には、第1の層4aおよび第2の層4bの熱膨張係数を小さくすることができる。それにより、中間層4の熱膨張係数を、Zrを含有する固体電解質9の熱膨張係数に近づけることができるため、熱膨張差に起因するクラックの発生や剥離を抑制することができる。なお、第1の層4aおよび第2の層4bを、同じ組成で作製することもできる。

さらに、第1の層4aおよび第2の層4bは、例えば、SmやGdが固溶した CeO_2 であることが好ましく、その原料粉末は、下記式



(2)、(3)式中xは $0 < x \leq 0.3$ を満足する数である

で表される組成を有していることが好ましい。またさらには、電気抵抗を低減するという点から、10~20モル%の $\text{SmO}_{1.5}$ または $\text{GdO}_{1.5}$ が固溶した CeO_2 からなることが好ましい。なお、この原料粉末に、固体電解質9のZrの拡散を抑制する効果を高くするために、また固体電解質9の成分とSrとの反応生成物の形成を抑制する効果を高くするために、他の希土類元素の酸化物(例えば、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 等)を含有しても良い。

そして、固体電解質9と酸素側電極1との間に、Zrを含有する第1の層4aと、その表面に形成されZrを含有していない第2の層4bとを具備する中間層4を形成したことにより、固体電解質9からの中間層4の剥離を防止できるとともに、中間層4に含まれる成分(Zr)と酸素側電極1に含まれる成分(Sr)との反応を有効に抑制することができ、長時間の発電における発電性能の劣化を抑制した、長期信頼性に優れた燃料電

池セルを提供することができる。

また、第1の層4aと第2の層4bとが、同一の希土類元素(Ce等)を含有しているため、第1の層4aと第2の層4bとの接合強度を向上できる。

そして、固体電解質9の一方側の表面上に、中間層4(第1の層4a、第2の層4b)と酸素側電極1とをこの順に形成したことにより、酸素側電極1に含有されるSrが固体電解質9中に含まれる(拡散する)ことを防止でき、燃料電池セル10の性能劣化が引き起こされることが抑制でき、長時間の発電における燃料電池セル10の発電性能の劣化を抑制することができる。なお、固体電解質9中にSrが含まれないとは、例えばEPMA(X線マイクロアナライザ)にて面分析した場合に、固体電解質9中にSrが確認できない場合を意味し、他の方法によって固体電解質9中にSrが確認できない場合でもよい。また、第1の層4aと第2の層4bとにおけるZrの有無についても同様である。

ここで、固体電解質9と第1の層4aとは同時焼結(同時焼成)にて形成され、第2の層4bおよび酸素側電極1は第1の層4a上に順に形成されていることが好ましい。すなわち、第2の層4bは、固体電解質9と第1の層4aとが同時焼結された後、別工程にて形成されることが好ましい。

このような作製方法については後述するが、固体電解質9と第1の層4aとが高温で同時焼結されていることから、固体電解質9のZrが第1の層4aに拡散し、固体電解質9と第1の層4aとを強固に接合することができるとともに、第1の層4aを緻密質とすることができる。

また、第2の層4bは、第1の層4aの表面に、同時焼結とは別工程にて焼結されることにより、緻密度を低くして形成することができる。それゆえ、例えば、第2の層4bが形成された後に、酸素側電極1を形成する場合においては、第2の層4bと酸素側電極1とは、アンカー効果により接合強度を向上することができる。それにより、第2の層4bから酸素側電極1が剥離することを抑制でき、長時間の発電における燃料電池セル10の発電性能の劣化を抑制することができる。

なお、第2の層4bは第1の層4aよりも緻密度が低ければよく、酸素側電極1の成分であるSrが固体電解質9中に含まれないようにすべく(拡散することを抑制すべく)、

第2の層4bを緻密化させることを制限するものではない。ただし、第2の層4bと酸素側電極1とがアンカー効果にて強固に接合できるよう、適宜調整して第2の層4bとすることが好ましい。

ここで、第2の層4bが複数の層よりなる場合においては、酸素側電極1と接合される層はアンカー効果により接合されることが好ましいため、第2の層4bを構成する各層を順に形成した後、酸素側電極1と接合される層を別途形成する等、適宜調整して第2の層4bとすることができる。

ちなみに、中間層4におけるZrの有無とは、例えばEPMA(X線マイクロアナライザ)にて面分析した場合に、中間層4にZrが確認できるか、確認できないかを意味し、他に中間層4におけるZrの有無を確認できる方法にて判断することもできる。

そして、第2の層4bを緻密化させることにより、酸素側電極1に含有されるSrが固体電解質9側へ拡散することをより防止(抑制)することができる。なお、第2の層4bを緻密化させるにあたって、第2の層4bの熱処理温度や熱処理時間を、第2の層4bとなる原料の粒径にあわせて適宜変更することにより、第2の層4bを緻密化させることができる。

なお、第2の層4bは、第1の層4aよりも緻密度を低くすることが好ましいことから、例えば第1の層4aと固体電解質9との同時焼結温度よりも低い温度で焼結させることが好ましい。

固体電解質9と第1の層4aとを同時焼結した後、第1の層4aの表面上に第2の層4bを同時焼結温度よりも低い温度で焼結することにより、固体電解質9に含有されるZrが第2の層4bに拡散することを抑制することができる。それにより第2の層4bはZrを含有していないこととなり、第2の層4b上に設けられる酸素側電極1において、電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制できる。

さらに、第2の層4bを固体電解質9と第1の層4aとの同時焼結温度よりも低い温度で焼結することにより、第2の層4bの緻密度を低くすることができる。それにより、第2の層4bと酸素側電極1とをアンカー効果にて強固に接合できる。

なお、第2の層4bを、固体電解質9と第1の層4aとの同時焼結温度よりも低い温度で焼結するとは、具体的には、例えば、同時焼結温度より200℃以上低い温度で焼

結させることが好ましい。そのような具体的な温度としては、例えば、第2の層4bは、100～1300℃にて焼結することが好ましい。

また、本発明の燃料電池セルは、第1の層4aの厚みを1～10 μm とし、第2の層4bの厚みを5～20 μm とすることが好ましい。

第1の層4aの厚みを1～10 μm とすることで、固体電解質9中に含まれるZrを第1の層4aに十分に拡散させることができ、固体電解質9と第1の層4aとを強固に接合でき、固体電解質9から第1の層4aが剥離することを抑制できる。さらに、酸素側電極1に含有されるSrが固体電解質9中へ拡散することを効果的に防止できる。

さらに、第2の層4bの厚みを5～20 μm とすることにより、長期連続運転により酸素側電極1に含有されるSrが第2の層4bを透過する量を少なくすることができる。それにより、酸素側電極1に含有されるSrが固体電解質9中に拡散することを防止でき、長時間の発電における燃料電池セル10の発電性能の劣化を抑制することができる。ともに、長期信頼性に優れた燃料電池セル10とすることができる。

さらにまた、第2の層4bの厚みを5～20 μm とすることにより、第1の層4aと第2の層4bとの接合強度を向上することができ、第1の層4aからの第2の層4bの剥離を抑制することができる。なお、第2の層4bの厚みを20 μm 以上とした場合には、第1の層4aとの熱膨張差により、第1の層4aからの第2の層4bの剥離を生じる場合があるため注意が必要となる。

また、本発明において酸素側電極1は、いわゆる ABO_3 型のペロブスカイト型酸化物からなる導電性セラミックスにより形成されるのが好ましい。かかるペロブスカイト型酸化物としては、遷移金属ペロブスカイト型酸化物、特にAサイトにSrとLa(ランタン)が共存する LaMnO_3 系酸化物、 LaFeO_3 系酸化物、 LaCoO_3 系酸化物の少なくとも1種が好ましく、600～1000℃程度の作動温度での電気伝導性が高いという点から LaCoO_3 系酸化物が特に好ましい。なお、上記ペロブスカイト型酸化物においては、Bサイトに、CoとともにFe(鉄)やMn(マンガン)が存在しても良い。

また、酸素側電極1は、ガス透過性を有する必要があるため、従って、酸素側電極1を形成する導電性セラミックス(ペロブスカイト型酸化物)は、開気孔率が20%以上、特に30～50%の範囲にあることが好ましい。さらに、酸素側電極1の厚みは、集電性とい

う点から30～100 μm であることが好ましい。

以下に、本発明の燃料電池セル10を構成する他の部材について説明する。

導電性支持基板3は、燃料ガスを燃料側電極7まで透過させるためにガス透過性であること、インターコネクタ2を介して集電を行うために導電性であることが要求されることから、例えば、鉄族金属成分と特定の希土類酸化物とにより形成されることが好ましい。

鉄族金属成分としては、鉄族金属単体、鉄族金属酸化物、鉄族金属の合金もしくは合金酸化物等が挙げられる。より詳細には、例えば、鉄族金属としてはFe、Ni(ニッケル)及びCoがある。本発明では、何れをも使用することができるが、安価であること及び燃料ガス中で安定であることから、鉄族成分としてNi及び/またはNiOを含有していることが好ましい。

また、特定の希土類酸化物とは、導電性支持基板3の熱膨張係数を固体電解質9の熱膨張係数に近づけるために使用されるものであり、Y、Lu(ルテチウム)、Yb、Tm(ツリウム)、Er(エルビウム)、Ho(ホルミウム)、Dy(ジスプロシウム)、Gd、Sm、Pr(プラセオジウム)からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む希土類酸化物が、上記鉄族成分との組合せで使用される。このような希土類酸化物の具体例としては、 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Pr_2O_3 を例示することができ、鉄族金属の酸化物との固溶、反応が殆どなく、また、熱膨張係数が固体電解質9と殆ど同程度であり、かつ安価であるという点から、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 が好ましい。

また、本発明においては、導電性支持基板3の良好な導電率を維持し、かつ熱膨張係数を固体電解質9と近似させるという点で、鉄族金属成分：希土類酸化物成分＝35：65～65：35の体積比で存在することが好ましい。なお、導電性支持基板3中には、要求される特性が損なわれない限りの範囲で、他の金属成分や酸化物成分を含有していてもよい。

また、導電性支持基板3は、燃料ガス透過性を有していることが必要であるため、通常、開気孔率が30%以上、特に35～50%の範囲にあることが好ましい。また、導電性支持基板3の導電率は、300S/cm以上、特に440S/cm以上であることが好ま

しい。

なお、導電性支持基板3の平坦部nの長さ(導電性支持基板3の幅方向の長さ)は、通常、15~35mm、弧状部mの長さ(弧の長さ)は、2~8mmであり、導電性支持基板3の厚みは(平坦部nの両面間の厚み)は1.5~5mmであることが好ましい。

本発明において、燃料側電極7は、電極反応を生じさせるものであり、それ自体公知の多孔質の導電性セラミックスにより形成されるのが好ましい。例えば、希土類元素が固溶した ZrO_2 または希土類元素が固溶している CeO_2 と、Ni及び/またはNiOとから形成される。

燃料側電極7中の希土類元素が固溶した ZrO_2 または希土類元素が固溶している CeO_2 の含量は、35~65体積%の範囲にあるのが好ましく、またNi或いはNiO含量は、65~35体積%であるのが好ましい。さらに、この燃料側電極7の開気孔率は、15%以上、特に20~40%の範囲にあるのが好ましく、その厚みは、1~30 μm であるのが好ましい。例えば、燃料側電極7の厚みがあまり薄いと、性能が低下するおそれがあり、またあまり厚いと、固体電解質9と燃料側電極7との間で熱膨張差による剥離等を生じるおそれがある。

また、図1Aおよび図1Bの例では、燃料側電極7は、インターコネクタ2の両サイドにまで延びているが、酸素側電極1に対面する位置に存在して燃料側電極7が形成されていけばよい。例えば酸素側電極1が設けられている側の平坦部nにのみ燃料側電極7が形成されていてもよい。また、インターコネクタ2は、固体電解質9が設けられていない側の導電性支持基板3の平坦部分n上に直接設けることもでき、この場合にはインターコネクタ2と導電性支持基板3との間の電位降下を抑制できる。

また、インターコネクタ2と導電性支持基板3との間に、インターコネクタ2と導電性支持基板3との間の熱膨張係数差を軽減する等のために燃料側電極7と類似する組成の層8を形成しても良い。なお、図1Aおよび図1Bでは、インターコネクタ2と導電性支持基板3との間に、燃料側電極7と類似する組成の層8を形成した状態を示している。

また、上記の酸素側電極1に対向する位置において、燃料側電極7と類似する組成の層8を介して導電性支持基板3上に設けられているインターコネクタ2は、導電性セ

ラミックスにより形成されるのが好ましいが、燃料ガス(水素ガス)及び酸素含有ガスと接触するため、耐還元性、耐酸化性を有していることが必要である。このため、耐還元性、耐酸化性を有する導電性セラミックスとしては、一般に、ランタンクロマイト系のペロブスカイト型酸化物(LaCrO_3 系酸化物)が使用される。また、導電性支持基板3の内部を通る燃料ガス及び導電性支持基板3の外部を通る酸素含有ガスのリークを防止するため、かかる導電性セラミックスは緻密質でなければならず、例えば93%以上、特に95%以上の相対密度を有していることが好適である。

また、インターコネクタ2の厚みは、ガスのリーク防止と電気抵抗という点から、10～200 μm であることが好ましい。この範囲よりも厚みが薄いと、ガスのリークを生じやすく、またこの範囲よりも厚みが大きいと、電気抵抗が大きく、電位降下により集電機能が低下してしまうおそれがある。

また、インターコネクタ2の外表面(上面)には、P型半導体層6を設けることが好ましい。集電部材を、P型半導体層6を介してインターコネクタ2に接続させることにより、両者の接触がオーム接触となり、電位降下を少なくでき、集電性能の低下を有効に回避することが可能となる。

このようなP型半導体層6としては、遷移金属ペロブスカイト型酸化物からなる層を例示することができる。具体的には、インターコネクタ2を構成する LaCrO_3 系酸化物よりも電子伝導性が大きいもの、例えば、BサイトにMn、Fe、Coなどが存在する LaMnO_3 系酸化物、 LaFeO_3 系酸化物、 LaCoO_3 系酸化物などの少なくとも一種からなるP型半導体セラミックスを使用することができる。このようなP型半導体6層の厚みは、一般に、30～100 μm の範囲にあることが好ましい。

以上説明した本発明の燃料電池セル10の製法について説明する。なお、説明において第2の層4bを1層として形成する場合を示す。

まず、Ni等の鉄族金属或いはその酸化物粉末と、 Y_2O_3 などの希土類酸化物の粉末と、有機バインダーと、溶媒とを混合して坯土を調製し、この坯土を用いて押出成形により導電性支持基板3成形体を作製し、これを乾燥する。なお、導電性支持基板3成形体として、導電性支持基板3成形体を900～1000℃にて2～6時間仮焼した仮焼体を用いてもよい。

次に、例えば所定の調合組成に従いNiO、 Y_2O_3 が固溶した ZrO_2 (YSZ)の素原料を秤量、混合する。この後、混合した粉体に、有機バインダー及び溶媒を混合して燃料側電極7用スラリーを調製する。

さらに、希土類元素が固溶した ZrO_2 粉末に、トルエン、バインダー、市販の分散剤等を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、7～75 μm の厚さに成形してシート状の固体電解質9成形体を作製する。得られたシート状の固体電解質9成形体上に燃料側電極7用スラリーを塗布して燃料側電極7成形体を形成し、この燃料側電極7成形体側の面を導電性支持基板3成形体に積層する。なお、燃料側電極7用スラリーを導電性支持基板3成形体の所定位置に塗布し乾燥して、燃料側電極7用スラリーを塗布した固体電解質9成形体を導電性支持基板3成形体に積層しても良い。

続いて、例えば、 $SmO_{1.5}$ が固溶した CeO_2 粉末を800～900℃にて2～6時間、熱処理を行い、その後、湿式解砕して凝集度を5～35に調整し、中間層4成形体用の原料粉末を調製する。湿式解砕は溶媒を用いて10～20時間ボールミルすることが望ましい。なお、中間層4を $GdO_{1.5}$ が固溶した CeO_2 粉末より形成する場合も同様である。

本発明では、凝集度が調整された中間層4成形体の原料粉末に、溶媒としてトルエンを添加し、中間層4用スラリーを作製し、このスラリーを固体電解質9成形体上に塗布して第1の層4aの塗布膜を形成し、第1の層4a成形体を作製する。なお、シート状の第1の層4a成形体を作製し、これを固体電解質9成形体上に積層してもよい。

続いて、インターコネクタ2用材料(例えば、 $LaCrO_3$ 系酸化物粉末)、有機バインダー及び溶媒を混合してスラリーを調製し、インターコネクタ2用シートを作製し、固体電解質9成形体が形成されていない導電性支持基板3成形体の露出面に積層する。

次いで、上記の積層成形体を脱バインダー処理し、酸素含有雰囲気中、1400～1600℃にて2～6時間、同時焼結(同時焼成)する。

その後、形成された第1の層4a焼結体の表面に上記中間層4用スラリーを塗布して第2の層4b成形体を作製して焼結する。なお、本発明において、第2の層4b成形体

を焼結するにあたって、固体電解質9と第1の層4aとの同時焼結温度より、200°C以上低いことが好ましく、例えば1100°C～1300°Cで行うことが好ましい。

なお、第2の層4bを複数の層から形成する場合にあつては、第2の層4bを構成する各層を順に焼結する等、作製方法を適宜調整して作製することができる。

ここで、第2の層4bを緻密化するにあたっては、上記中間層4用原料の粒径や焼結温度等により、焼結時間を適宜調整することができる。なお、第2の層4bと第1の層4aとを焼結して固着した後、さらに継続して焼き付けることにより、第2の層4bを緻密化させることも可能である。この場合に、継続して焼き付ける温度や焼付け時間は、第2の層4bと酸素側電極1とが強固に接合できるよう、適宜調整して行うことが好ましい。なお、第2の層4bと第1の層4aとを固着させるための焼結時間としては、2～6時間とすることができる。

また、本願発明の固体電解質9成形体とは、固体電解質9仮焼体も含む概念であり、固体電解質9仮焼体に中間層4成形体を積層しても良い。

さらに、酸素側電極1用材料(例えば、 LaCoO_3 系酸化物粉末)、溶媒及び増孔剤を含有するスラリーをディッピング等により中間層4上に塗布する。また、インターコネクタ2の所定の位置に、必要によりP型半導体層6用材料(例えば、 LaCoO_3 系酸化物粉末)と溶媒を含むスラリーを、ディッピング等により塗布し、1000～1300°Cで、2～6時間焼き付けることにより、図1Aおよび図1Bに示す構造の本発明の燃料電池セル10を製造できる。なお、燃料電池セル10は、その後、内部に水素ガスを流し、導電性支持基板3および燃料側電極7の還元処理を行なうのが好ましい。その際、たとえば750～1000°Cにて5～20時間還元処理を行なうのが好ましい。

すなわち、本発明の燃料電池セル10の作製時において、第1の層4aと第2の層4bとは別工程により作製されるとともに、第2の層4bを焼き付けた後、酸素側電極1を焼き付ける(焼結する)ことから、第2の層4bは、酸素側電極1の成分を含有していないこととなる。それにより、燃料電池セル10を作製後、直ちに酸素側電極1に含有される成分が固体電解質9側へ拡散することを抑制できる。

また、本発明の燃料電池セルスタックは、上記のようにして作製した燃料電池セル10を、複数個立設して配列した状態で、マニホールドに固着し、これら燃料電池セル10

0間に、集電部材を一方の燃料電池セル10の酸素側電極1に導電性セラミックス等の導電性接着材により接合するとともに、隣接する他方の燃料電池セル10のP型半導体層6に導電性接着材により接合し、これにより、複数の燃料電池セル10が電氣的に直列に接続され、燃料電池セルスタックが構成される。

本発明の燃料電池セルスタックは、上記のようにして作製した燃料電池セル10を電氣的に複数個接続することにより、長期信頼性に優れた燃料電池セルスタックとすることができる。

さらに、本発明の燃料電池は、上記燃料電池セルスタックを収納容器に収納し、この収納容器に、都市ガス等の燃料ガスを供給する燃料ガス導入管及び酸素含有ガスとして空気を供給するための空気導入管を配設することにより構成される。

本発明の燃料電池は、上記燃料電池セルスタックを収納容器に収納してなることから、長時間の発電における発電性能の劣化を防止した、長期信頼性に優れた燃料電池とすることができる。その際、燃料電池セルスタックを、複数個連結して収納容器に収納することもできる。

実施例

[0006] 第2の層4bを1つの層として形成する場合の例を以下に示す。

先ず、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のNiO粉末と、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の Y_2O_3 粉末を焼成一還元後における体積比率が、NiOが48体積%、 Y_2O_3 が52体積%になるように混合し、有機バインダーと溶媒にて作製した坯土を押出成形法にて成形し、乾燥、脱脂して導電性支持基板3成形体を作製した。なお、試料No. 1においては、 Y_2O_3 粉末の焼成一還元後における体積比率が、NiOが45体積%、 Y_2O_3 が55体積%となるようにした。

次に平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のNiO粉末と Y_2O_3 が固溶した ZrO_2 粉末と有機バインダーと溶媒とを混合した燃料側電極7用スラリーを作製し、前記導電性支持基板3成形体上に、スクリーン印刷法にて塗布、乾燥して、燃料側電極7用のコーティング層を形成した。次に、8mol%のイットリウム(Y)が固溶したマイクロトラック法による粒径が $0.8\mu\text{m}$ の ZrO_2 粉末(固体電解質9原料粉末)と有機バインダーと溶媒とを混合して得られたスラリーを用いて、ドクターブレード法にて厚み $30\mu\text{m}$ の固体電解質9用シー

トを作製した。この固体電解質9用シートを、燃料側電極7用のコーティング層上に貼り付け、乾燥した。なお、試料No. 3においては ZrO_2 粉末の粒径を $1.0\ \mu\text{m}$ とし、試料No. 4においては固体電解質9用シートの厚みを $40\ \mu\text{m}$ とした。

続いて、上記のように成形体を積層した積層成形体を 1000°C にて3時間仮焼処理した。

次に、 CeO_2 を85モル%、他の希土類元素の酸化物($SmO_{1.5}$ 、 $YO_{1.5}$ 、 $YbO_{1.5}$ 、 $GdO_{1.5}$)のいずれかを15モル%含む複合酸化物を、溶媒としてイソプロピルアルコール(IPA)を用いて振動ミル又はボールミルにて粉碎し、 900°C にて4時間仮焼処理を行い、再度ボールミルにて解砕処理し、セラミック粒子の凝集度を調整し、中間層4原料粉末を得た。この粉体にアクリル系バインダーとトルエンとを添加し、混合して作製した中間層4用スラリーを、得られた積層仮焼体の固体電解質9仮焼体上に、スクリーン印刷法にて塗布し、第1の層4a成形体を作製した。なお、試料No. 5では他の希土類元素の酸化物を10モル%とし、試料No. 6では他の希土類元素の酸化物を20モル%とし、試料No. 7においては仮焼の温度を 850°C とした。

続いて、 $LaCrO_3$ 系酸化物と、有機バインダーと溶媒とを混合したインターコネクタ2用スラリーを作製し、これを、固体電解質9仮焼体が形成されていない露出した導電性支持基板3仮焼体上に積層し、大気中 1510°C にて3時間同時焼結(同時焼成)した。

次に、形成された第1の層4a焼結体の表面に、上記中間層4用スラリーをスクリーン印刷法にて塗布して第2の層4b膜を形成し、表1に示す温度で3時間焼結処理を行った。

なお、表1のNo. 12~No. 15においては、第1の層4aを形成せずに同時焼結し、第2の層4bのみを別工程にて焼結した。また、No. 16は第2の層4bを形成しなかった。

この後、破断面を走査型電子顕微鏡で観察し、中間層4と固体電解質9との間の剥離の有無を観察した。また、第1の層4a、第2の層4bの厚みを求め、表1に記載した。

また第2の層4bと固体電解質9または第1の層4aとの固着力は、指でこする、ある

いは超音波洗浄器にかけると剥がれた場合を固着力なしと判断し、いずれの方法でも剥がれない場合を固着力ありと判断した。

次に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 粉末と、イソプロピルアルコールとからなる混合液を作製し、積層焼結体の中間層4の表面に噴霧塗布し、酸素側電極1成形体を形成し、 1100°C にて4時間で焼き付け、酸素側電極1を形成し、図1Aおよび図1Bに示す燃料電池セル10を作製した。

なお、作製した燃料電池セル10の寸法は $25\text{mm}\times 200\text{mm}$ で、導電性支持基板3の厚み(平坦部nの両面間の厚み)は 2mm 、開気孔率35%、燃料側電極7の厚みは $10\mu\text{m}$ 、開気孔率24%、酸素側電極1の厚みは $50\mu\text{m}$ 、開気孔率40%、相対密度は97%であった。

次に、この燃料電池セル10の内部に水素ガスを流し、 850°C で10時間、導電性支持基板3及び燃料側電極7の還元処理を施した。

得られた燃料電池セル10について、固体電解質9中に含有されるZrの中間層4(第1の層4aおよび第2の層4b)への拡散と、酸素側電極1に含有されるSrの固体電解質9への拡散をEPMA(X線マイクロアナライザ)にて面分析し、ZrおよびSrの有無として表1に記載した。

ここで、ZrおよびSrの有無は、第1の層4a、第2の層4bにZrが見られない場合、または固体電解質9中にSrが見られない場合をなしと判断し、逆にZrやSrが見られる場合をありとして判断した。

続いて、得られた燃料電池セル10の燃料ガス流路5に燃料ガスを流通させ、燃料電池セル10の外側に酸素含有ガスを流通させ、燃料電池セル10を、電気炉を用いて 750°C まで加熱し、3時間の発電試験を行い、燃料電池セル10の発電性能を確認した。その後、燃料利用率75%、電流密度 $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ の条件にて1000時間発電を行った。その際、発電0時間での値を初期電圧とし、1000時間後の電圧を測定し、初期電圧からの変化を劣化率として求め、発電性能の劣化率を求めた。

なお、発電性能の劣化の評価については、劣化率が0.5%未満の場合を非常に少ない、劣化率が0.5~1%の場合をかなり少ない、劣化率が1~3%の場合を少ない、劣化率が3~5%の場合を多い、劣化率が5%以上の場合を激しいとし、表1に

その評価の結果を示した。

[表1]

試料 No.	第1の層		第2の層		第1の層と第2の層の緻密度		固体電解質中のSrの有無	劣化率(%)	評価
	希土類元素	厚み μm	Zrの有無	焼き付け温度	厚み μm	Zrの有無			
1	CeO ₂ , SmO _{1.5}	1	あり	1100	10	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
2	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1200	10	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
3	CeO ₂ , YbO _{1.5}	5	あり	1300	10	なし	なし	0.3%/1000h	非常に少ない
4	CeO ₂ , YbO _{1.5}	5	あり	1300	5	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
5	CeO ₂ , GdO _{1.5}	10	あり	1300	15	なし	なし	0.3%/1000h	非常に少ない
6	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1300	20	なし	なし	0.3%/1000h	非常に少ない
7	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1300	30	なし	なし	0.7%/1000h	かなり少ない
8	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1300	1	なし	なし	0.8%/1000h	かなり少ない
9	CeO ₂ , SmO _{1.5}	15	あり	1300	10	なし	なし	0.7%/1000h	かなり少ない
*10	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1400	5	あり	あり	3.1%/1000h	多い
*11	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1500	5	あり	あり	3.2%/1000h	多い
*12	---	---	---	1200	10	なし	なし	6%/1000h	激しい
*13	---	---	---	1300	10	なし	なし	6%/1000h	激しい
*14	---	---	---	1400	10	あり	あり	5%/1000h	激しい
*15	---	---	---	1500	10	あり	あり	5%/1000h	激しい
*16	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	---	---	---	---	5%/1000h	激しい
17	CeO ₂ , GdO _{1.5}	5	あり	1100	10	なし	なし	0.3%/1000h	非常に少ない
18	CeO ₂ , GdO _{1.5}	5	あり	1200	20	なし	なし	0.2%/1000h	非常に少ない
19	CeO ₂ , GdO _{1.5}	5	あり	1300	5	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
20	CeO ₂ , GdO _{1.5}	1	あり	1300	10	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
21	CeO ₂ , GdO _{1.5}	1	あり	1300	10	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
22	CeO ₂ , SmO _{1.5}	1	あり	1100	10	なし	なし	0.02%/1000h	非常に少ない
23	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1200	10	なし	なし	0.01%/1000h	非常に少ない
24	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1300	20	なし	なし	0.01%/1000h	非常に少ない
25	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1300	5	なし	なし	0.02%/1000h	非常に少ない
26	CeO ₂ , SmO _{1.5}	10	あり	1300	15	なし	なし	0.01%/1000h	非常に少ない
*27	CeO ₂ , SmO _{1.5}	5	あり	1400	5	あり	あり	2.1%/1000h	少ない
28	CeO ₂ , GdO _{1.5}	1	あり	1100	10	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
29	CeO ₂ , GdO _{1.5}	5	あり	1200	10	なし	なし	0.3%/1000h	非常に少ない
30	CeO ₂ , GdO _{1.5}	5	あり	1300	20	なし	なし	0.3%/1000h	非常に少ない
31	CeO ₂ , GdO _{1.5}	5	あり	1300	5	なし	なし	0.4%/1000h	非常に少ない
32	CeO ₂ , GdO _{1.5}	10	あり	1300	15	なし	なし	0.3%/1000h	非常に少ない
*33	CeO ₂ , GdO _{1.5}	5	あり	1500	5	あり	あり	3.2%/1000h	多い

*印は本発明の範囲外

表1の結果より、第1の層4aと第2の層4bとを同一の組成とし、第1の層4aと固体電解質9とを同時焼結し、第2の層4bを同時焼結温度よりも200°C以上低い温度で焼結した場合(試料No. 1~No. 3、No. 17、No. 20、No. 21)、第2の層4bにZrの拡散がなく、また第2の層4bの固着力に優れ、さらには固体電解質9中に酸素側電極1の成分であるSrは含有されておらず、発電性能の劣化が非常に少ないという結果を示した。また、同様に第1の層4aと第2の層4bとで、共通の希土類元素としてCeを用い、他の希土類元素を異なる組成とした場合(試料No. 22、No. 23、No. 28、No. 29)であっても、第2の層4bにZrの拡散がなく、また第2の層4bの固着力に優れ、さらには固体電解質9中に酸素側電極1の成分であるSrは含有されておらず、発電性能の劣化が非常に少ないという結果を示した。

また、第2の層4bの厚みを5~20 μ mとした場合(試料No. 4~No. 6、No. 18、No. 19、No. 24~No. 26、No. 30~No. 32)においても、第2の層4bにZrの拡散がなく、また第2の層4bの固着力に優れ、さらには固体電解質9中に酸素側電極1の成分であるSrは含有されておらず、発電性能の劣化が非常に少ないという結果を示した。

なお、第1の層4a、第2の層4bをそれぞれ厚くした場合や薄くした場合(試料No. 7~9)には、第2の層4bにZrの拡散がなく、また第2の層4bの固着力に優れ、さらには固体電解質9中に酸素側電極1の成分であるSrは含有されておらず、発電性能の劣化がかなり少ないという結果となった。

一方、第1の層4aを同時焼結した場合であっても、第2の層4bを1400°C以上で焼結した場合、すなわち同時焼結温度よりも温度は低いものの、その温度差が200°C以内である場合(試料No. 10、No. 11、No. 27、No. 33)では、固体電解質9中に酸素側電極1の成分であるSrは含有されておらず、第2の層4bの固着力も優れているという結果を示したものの、第2の層4bにZrの拡散が見られ、発電性能の劣化が多い(No. 27では少ない)という結果を示した。

さらに、第1の層4aが無く、焼結体に第2の層4bを後付けした場合(試料No. 12~15)や、第2の層4bを形成しなかった場合(試料No. 16)は、発電性能の劣化が激しいという結果を示した。なお、ここで試料No. 14およびNo. 15において、固着力

がありという結果を示したが、これは固体電解質9中のZrと、第2の層4bに拡散したZrとにより固着力が向上したためと思われる。

なお、第1の層4aと第2の層4bとの緻密度合いを比較した結果、第1の層4aと第2の層4bとを形成した燃料電池セル10すべてにおいて、第1の層4aの緻密度合いが第2の層4bの緻密度合いに比べ高かった。

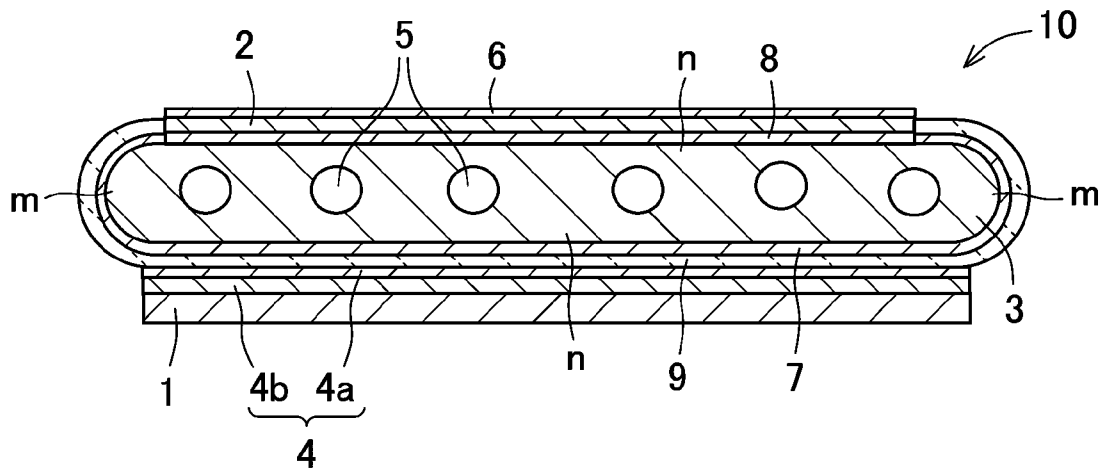
本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

- [1] Zrを含有する固体電解質の一方側の表面上に中間層と酸素側電極とをこの順に備えるとともに、前記一方側の表面と対向する他方側の表面上に燃料側電極を備える燃料電池セルであって、前記中間層は、前記固体電解質側の表層領域にZrを含有するとともに、該表層領域以外の他の領域にZrを含有していないことを特徴とする記載の燃料電池セル。
- [2] 固体電解質の一方側の表面上に中間層とSrを含有する酸素側電極とをこの順に備えるとともに、前記一方側の表面と対向する他方側の表面上に燃料側電極を備える燃料電池セルであって、前記中間層は前記固体電解質側の表層領域が他の領域よりも緻密に形成されていることを特徴とする燃料電池セル。
- [3] Zrを含有する固体電解質の一方側の表面上に中間層とSrを含有する酸素側電極とをこの順に備えるとともに、前記一方側の表面と対向する他方側の表面上に燃料側電極を備える燃料電池セルであって、前記中間層はZrを含有する前記固体電解質側の表層領域と、Zrを含有していない他の領域とから構成され、前記表層領域が前記他の領域よりも緻密であることを特徴とする燃料電池セル。
- [4] 前記中間層は表層領域を形成する第1の層と、他の領域を形成する第2の層とを有し、前記第1の層と前記固体電解質とは同時焼結されていることを特徴とする請求項1～3のうちいずれかに記載の燃料電池セル。
- [5] 前記第2の層が、前記固体電解質と前記第1の層との同時焼結温度よりも低い温度で焼結されていることを特徴とする請求項4に記載の燃料電池セル。
- [6] 前記第1の層と前記第2の層とが、同一の希土類元素(酸素側電極に含有される元素を除く)を含有することを特徴とする請求項4または5に記載の燃料電池セル。
- [7] 前記第1の層の厚みが1～10 μm であり、前記第2の層の厚みが5～20 μm であることを特徴とする請求項4～6のうちいずれかに記載の燃料電池セル。
- [8] 請求項1～7のうちいずれかに記載の燃料電池セルを電氣的に直列に複数個接続してなることを特徴とする燃料電池セルスタック。
- [9] 請求項8に記載の燃料電池セルスタックを収納容器に収納してなることを特徴とする燃料電池。

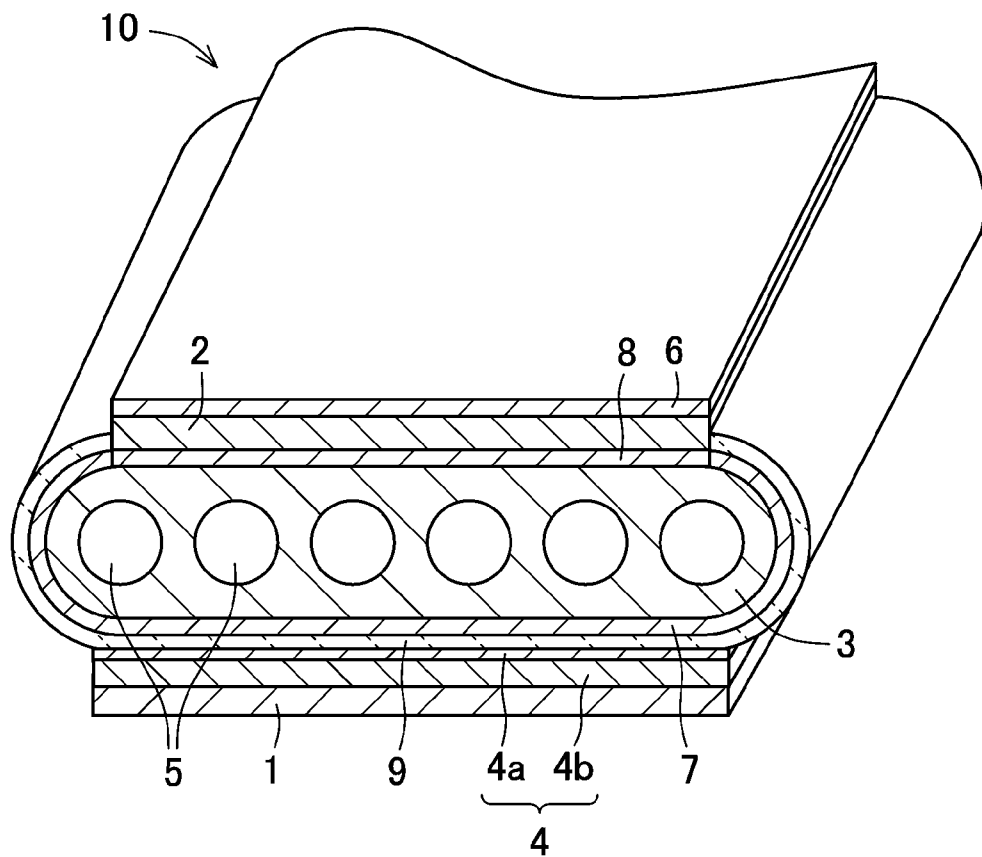
[図1A]

FIG. 1A



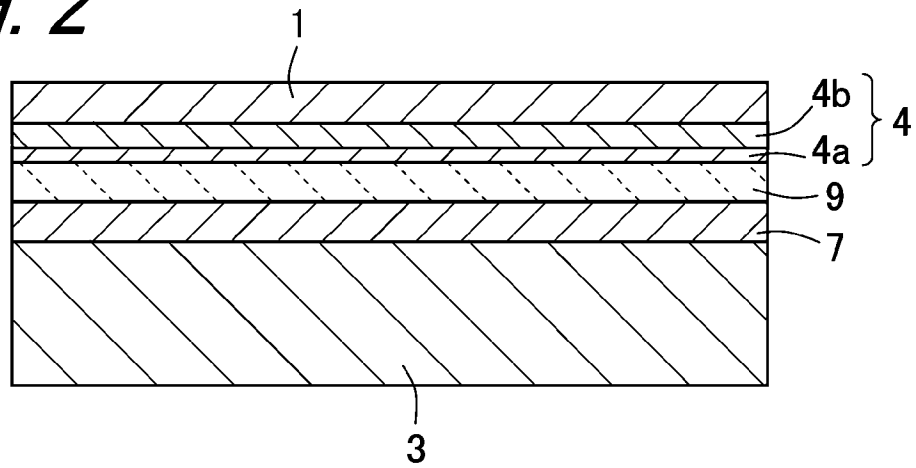
[図1B]

FIG. 1B



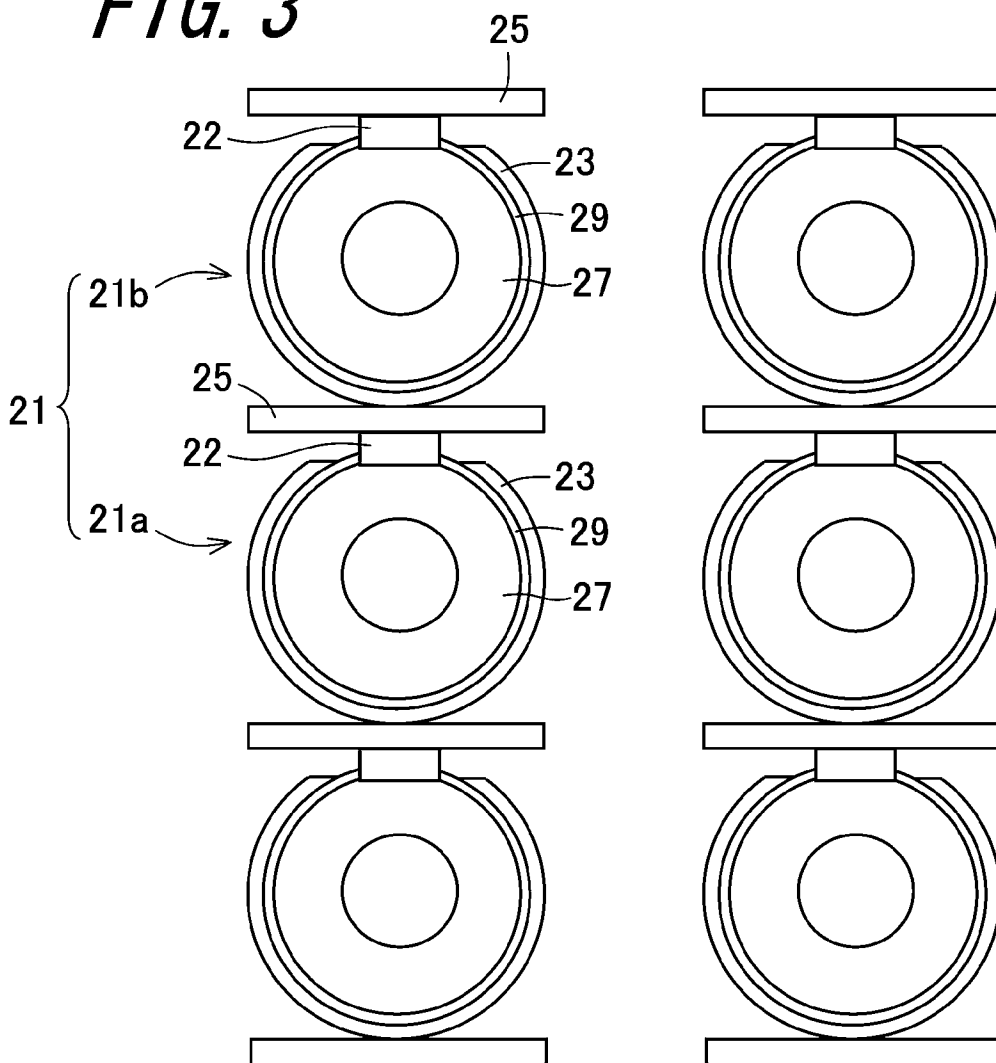
[図2]

FIG. 2



[図3]

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-63226 A (Kyocera Corp.), 26 February, 2004 (26.02.04), Examples (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-327637 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 24 November, 2005 (24.11.05), Examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/00-8/24, H01M4/86-4/98			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 4-355059 A (東陶機器株式会社) 1992. 12. 09, 全文、【図3】 (ファミリーなし)	1-9	
Y	JP 9-266000 A (株式会社フジクラ) 1997. 10. 07, 【図2】 (ファミリーなし)	1-9	
Y	JP 4-67564 A (日本碍子株式会社) 1992. 03. 03, 実施例、第3図 & EP 466418 A1 & US 5114803 A	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 13. 11. 2007		国際調査報告の発送日 27. 11. 2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 蛭田 敦	4K 3237
		電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-63226 A (京セラ株式会社) 2004. 02. 26, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2005-327637 A (日本特殊陶業株式会社) 2005. 11. 24, 実施例 (ファミリーなし)	1-9